

CAS 6624/E

SECCION	_____
CLASIFICACION	_____
CLASIFICACION	C-08
SUBCLASIFICACION	G



374567

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIADUCTOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que por poliadición de alcoholes bivalentes de cadena larga a diisocianatos, en presencia de alcoholes trivalentes como agentes de reticulación, pueden obtenerse materias sintéticas poliuretánicas reticuladas.

5. La inclusión de dioles de cadena larga (por ejemplo, de glicoles polietéreos) o de poliésteres de cadena larga que contengan grupos terminales de alcohol, conduce a materias de moldeo de gran flexibilidad y tenacidad.

10. Pueden obtenerse materias sintéticas poliuretánicas con propiedades técnicas igualmente favorables, si, en lugar de alcoholes bivalentes de cadena larga con una adición de compuestos tris-hidroxílicos, se incluyen glicoles polietéreos de cadena larga ramificados, como los que se obtienen, por ejemplo, mediante adición de óxido de etileno u óxido de propileno a trioles, como la gli-
- 15.

374567



cerina o el trimetilolpropano. En vez de tales glicoles polietéreos ramificados, pueden emplearse también con buen resultado poliésteres débilmente ramificados que contengan grupos terminales de alcohol, los cuales son asequibles a partes de ácidos dicarboxílicos y dioles con adición de pequeñas cantidades de un compuesto trishidroxílico.

5. Siempre que en esta formación conocida de poliaducto a partir de diisocianatos y compuestos dihidroxílicos o trihidroxílicos de cadena larga se obtienen productos sintéticos poluretánicos cristalinos, éstos tienen temperaturas de transición a cristal (TTC) relativamente bajas. La TTC de las materias de moldeo de alto valor mecánico completamente endurecidas está siempre por debajo de 50-80° C. Por encima de esta temperatura, las materias de moldeo se comportan con elasticidad de goma y presentan índices de resistencia escasos, lo cual repercute muy desventajosamente para la mayoría de las aplicaciones.

10. Ahora se ha descubierto que por poliadición de determinados poliésteres de cadena débilmente ramificada, provistos de grupos hidroxílicos terminales y constituidos por una pequeña proporción de un poliol o ácido policarboxílico a lo menos trivalente (molécula de partida) y una porción principal de ácido succínico y butan-1,4-diol, a diisocianatos, se llega a productos sintéticos poliuretánicos cristalinos, los cuales presentan un trabajo de deformación (energía de deformación) extraordinariamente alto. Además de esto tienen (sobre todo después de estiramiento previo) gran resistencia mecánica, buena flexibilidad y comportamiento elástico.

15.

20.

25.

30.

374567

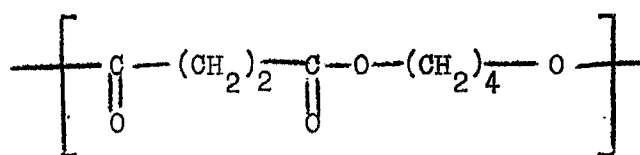


Los nuevos poliaductos presentan sobre todo, por lo general, una TTC asombrosamente alta, superior a 80° C, a diferencia de los poliaductos que se derivan del mismo diisocianato y otros poliésteres de la misma serie homó-

- 5. loga provistos de grupos hidroxílicos terminales (por ejemplo, poliésteres de ácido succínico y etilenglicol o hexandi-  
diol, o de ácido adípico y butandiol, con empleo de la misma molécula de partida polifuncional).

Los poliésteres de ácido succínico y 1,4-butan-  
diol, provistos de grupos hidroxílicos terminales, que se emplean para la poliadición deben ser de ramificación rela-  
tivamente débil; es decir, el elemento estructural relativo de la fórmula

10.



15.

debe importar, en la molécula media de poliéster, de 98 a 90 % molar, mientras que la diferencia hasta el 100 % molar corresponde a la molécula de partida polifuncional (polialcohol o ácido policarboxílico trivalente o poli-  
valente) responsable de la ramificación.

20.

Además, el tamaño molecular medio del poliéster debe hallarse dentro de determinados límites (peso molecular de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente).

25.

Además, la relación estequiométrica de los componentes de la reacción debe elegirse tal que por 1 equivalente de grupos hidroxílicos del poliéster (así como, eventualmente, de los compuestos polihidroxílicos empleados complementariamente como agentes de reticulación) se introduzcan de

374567



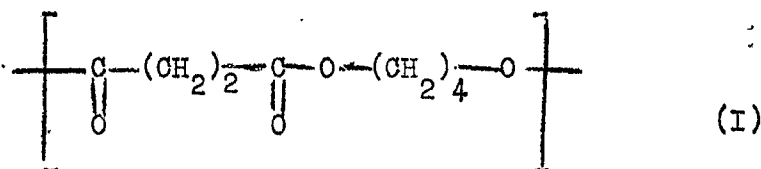
0,9 a 1,1 equivalentes de grupos de isocianato del diisocianato.

Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para la preparación de poliaductos cristalinos de peso molecular alto, reticulados y que presentan grupos uretánicos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de poliaducto,

5.

a) poliésteres débilmente ramificados, provistos de grupos hidroxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, estructurados a base de 98 a 90 molar del elemento estructural de la fórmula

10.



15.

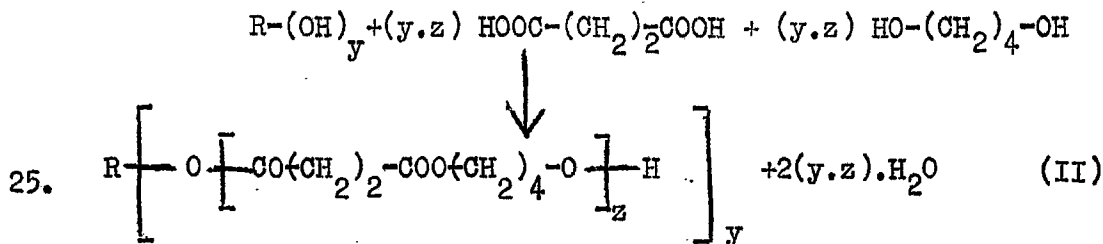
y

b) diisocianatos,

para lo cual se introducen, por 1 equivalente de grupo hidroxílicos, 0,9 a 1,1 equivalentes, en cada caso, de grupos de isocianato.

20.

La preparación del poliéster a) débilmente ramificado, a base de ácido succínico y butan-1,4-diol y provisto de grupos terminales hidroxílicos, puede realizarse según la ecuación reaccional siguiente:



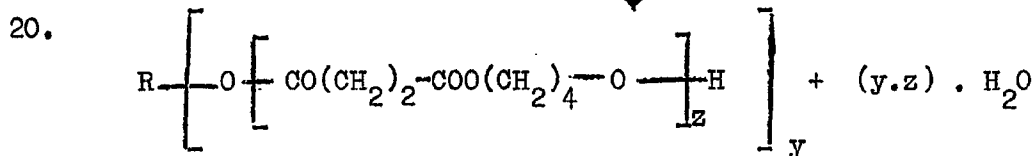
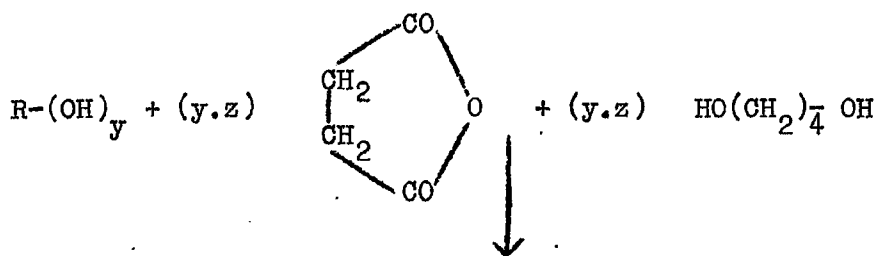
374567



donde

- 5. R significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol alifático o cicloalifático y valente;
- Y significa un número por valor de 3 ó 4, preferentemente 3; y la cifra
- z que indica el número medio de los elementos estructurales  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$  por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

15. En lugar de ácido succínico, puede incluirse igualmente anhídrido succínico, según la ecuación siguiente:



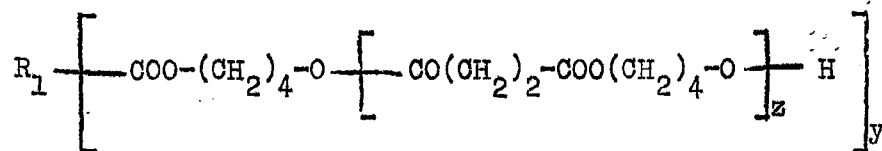
25. Polialcoholes polivalentes de la fórmula  $\text{R}-(\text{OH})_y$  que sirven de moléculas de partida son, por ejemplo, la glicerina, el 1,1,1-trimetilolpropano, el 1,1,1-trimetilolletano, el hexano-1,2,6-triol, el hexan-2,4,6-triol, el butan-1,2,4-triol, el 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano



la pentaeritrita y el 3,4,8-trihidroxitetrahidro-diciclo-  
pentadieno.

5. En las ecuaciones reaccionales anteriores puede elegirse también como molécula de partida un ácido policarboxílico de la fórmula  $R_1(COOH)_y$ , donde  $R_1$  es el radical hidrocarburo  $y$ -valente de un ácido policarboxílico con  $y$  grupos carboxílicos ( $y$  vale normalmente 3 ó 4). En este caso debe hacerse reaccionar 1 mol cada vez del ácido policarboxílico a lo menos trivalente con ( $y \cdot z$ ) moles de ácido succínico y ( $y \cdot (z+1)$ ) moles de butandiol.
- 10.

Los poliésteres así obtenidos pueden representarse por la fórmula media



(III)

15. en la que  $R_1$  significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico  $y$ -valente alifático, cicloalifático o aromático;
20.  $y$  significa un número por valor de 3 ó 4, preferentemente 3;
- y la cifra  $z$ , que indica el número medio de los elementos estructurales  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$  por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10000 aproximadamente.
- 25.

374567



5. Acidos policarboxílicos polivalentes de la fórmula  $R_1(COOH)_y$  que sirven de moléculas de partida son, por ejemplo, el ácido trimelítico, el ácido trimesínico, el ácido aconítico, el ácido cítrico, el ácido tricarbálico y el ácido málico.

10. Para la preparación de estos poliésteres, se mezclan las materias de partida y, por el procedimiento de fusión, se calienta a 150-160° C y bajo atmósfera de nitrógeno hasta que se ha llegado al peso calculado de equivalentes de hidroxilo y el peso de equivalentes de ácido se halla como mínimo en 4000, pero para mayor ventaja más alto.

Los productos técnicos contienen todavía pequeñas porciones de poliésteres con grupos terminales, tanto hidroxílicos como carboxílicos.

15. En los poliésteres puede estar incluida también una pequeña proporción de otro ácido dicarboxílico (como, por ejemplo, ácido glutárico o ácido adípico) y/o de otro diol (como, por ejemplo, propandiol o hexandiol); pero ordinariamente una modificación de esta índole empeora las propiedades técnicas de las materias sintéticas poliuretánicas.

20. En calidad de diisocianatos b) se emplean preferentemente diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos. Estos compuestos tienen menor rapidez de reacción que los diisocianatos aromáticos y por lo tanto se prestan muy bien para preparar resinas de colada, porque en este tipo de empleo se necesitan en parte tiempos de elaboración más largos.

25. Pueden utilizarse los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos siguientes:

30.

3745677

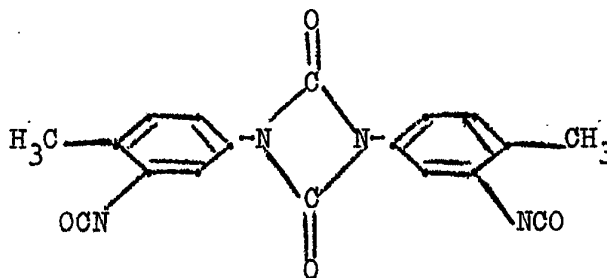


- diisocianato de etileno,  
diisocianato de trimetileno,  
diisocianato de tetrametileno,  
diisocianato de hexametileno,  
5. diisocianato de decametileno,  
diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-  
hexametileno  
o sus mezclas técnicas;  
diisocianato-(1,4) o -(1,3) de ciclohexileno,  
10. diisocianato (2,4) o -(2,6) de hexahidrotoluileno,  
isocianato-(1) de 3,5,5-trimetil-3-isocianato-  
metil-ciclohexano (=diisocianato de isoforona)  
diisocianato -(4,4') de dicitclohexil-metano,  
los diisocianatos de la fórmula
15.  $OCN-X-NCO$   
(donde  
X significa el radical hidrocarburo de un al-  
cohol graso insaturado y dimerizado, eventual-  
mente hidrogenado).
20. y diisocianato de orto-, meta- y para-xilileno.  
En procedimientos de aplicación con tiempos de  
elaboración breves, pueden emplearse también con buen re-  
sultado diisocianatos aromáticos, como, por ejemplo:  
diisocianato-(2,4) de toluileno y diisocianato-(2,6)  
25. de toluileno  
o sus mezclas técnicas,  
4,4'-diisocianato de difenilmetano,  
1,5-diisocianato de naftalina,  
4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo,  
30. diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilo,

374567



- 4,4'-diisocianato de 3,3'-dicloro-difenilo,  
diisocianato de 4,4'-difenilo,  
4,4'-diisocianato de difenildimetil-metano,  
diisocianato de p,p'-dibencilo,  
5. 1,4-diisocianato de fenileno,  
1,3-diisocianato de fenileno,  
diisocianato de 2,3,5,6-tetrametil-p-fenileno y  
los diisocianatos de uretdiona obtenibles por dimerización  
de diisocianatos aromáticos (como el diisocianato de 2,4-  
10. toluileno); por ejemplo, la 1,3-bis-(4'-metil-3'-isociana-  
to-fenil)-uretdiona de la fórmula



15. y la N,N'-di-(4-metil-3-isocianato-fenil)-urea.

Pueden utilizarse además los diisocianatos si-  
guientes:

- Los productos de adición de 2 moles de 2,4-diiso-  
cianato de toluileno a 1 mol de un glicol, como los que  
20. son tratados por E. Müller en Houben-Weyl, cuarta edición,  
volumen XIV/2 en las páginas 61 y 71-72; y asimismo los res-  
pectivos productos de adición de 2 moles de "diisocianato  
de isoforona" a 1 mol de un glicol.

25. Si se quiere, en la reacción de poliadición puede  
emplearse al mismo tiempo un agente reticulador complemen-  
tario. Entran en cuenta, o bien los compuestos polihidro-  
xílicos que contienen a lo menos tres grupos hidroxílicos

374567



alcohólicos, o bien los poliisocianatos que contienen a lo menos tres grupos de isocianato.

5. En la elección facultativa, como agente reticulador complementario, de un compuesto polihidroxílico c) distinto del poliéster a), la proporción recíproca del poliéster a) y del compuesto polihidroxílico c) debería elegirse de modo que en la mezcla reaccional 1 equivalente de la cantidad total de grupos hidroxílicos se compusiera de 0,95 a 0,50 equivalente, y de preferencia 0,9 a 0,7 equivalentes, de grupos hidroxílicos del poliéster débilmente ramificado a), a base de ácido succínico y butan-1, 4-diol, y de 0,05 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,1 a 0,3 equivalentes, de grupos hidroxílicos del compuesto polihidroxílico reticulante c) que se añade.

15. En calidad de agentes de reticulación complementarios c) que tienen a lo menos tres grupos hidroxílicos alcohólicos, entran sobre todo en cuenta los polialcoholes alifáticos o cicloalifáticos con 3 a 6 grupos hidroxílicos, como, por ejemplo:

20. la glicerina,  
el 1,1,1-trimetilolefano,  
el hexan-1,2,6-triol,  
el hexan-2,4,6-triol,  
el butan-1,2,4-triol,
25. la pentaeritrita,  
la manita,  
la sorbita,  
el 3,4,8-trihidroxi-tetrahidro-diciclopentadieno  
( = triciclo(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decan-3,4,8-triol)

30. y además los poliéteres que se preparan por reacción de los

374567



- compuestos trihidroxílicos, tetrahidroxílicos o hexahidro-  
xílicos indicados antes con un monoepóxido (como óxido de  
etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de  
isobutileno, óxido de estireno, éter fenilglicidílico o  
éter cresilglicidílico) o mezclas de tales monoepóxidos, o  
por actuación consecutiva de dos o más de tales monoepóxidos.  
Asimismo cabe señalar los productos de adición de monoepóxi-  
dos (en particular, óxidos de alquileo, como el óxido de  
etileno o el óxido de propileno) a otras moléculas de parti-  
da polifuncionales que contienen a lo menos tres átomos de  
hidrógeno activos; compuestos polifuncionales de esta índole  
son, además de los polialcoholes, sobre todo los ácidos tri-  
carboxílicos y tetracarboxílicos (como el ácido trimelítico  
el ácido trimesínico, el ácido aconítico, el ácido cítrico,  
el ácido tricarbálico y el ácido piromelítico) y asimis-  
mo los polifenoles (como la floroglucina), los polimetilfe-  
noles (como el trimetilolfenol) y los heterociclos que con-  
tienen grupos OH o respectivamente NH como el ácido cianúri-  
co o el ácido isocianúrico).
- Normalmente se emplean los agentes de reticula-  
ción c) complementarios que tienen un peso de equivalentes  
de hidroxilo no superior a 300, y preferentemente no supe-  
rior a 100. Tales agentes de reticulación preferidos son  
principalmente alcoholes alifáticos saturados trivalentes,  
de peso molecular bajo, como la glicerina o los hexantrio-  
les, y asimismo productos de adición de un promedio de 1 a  
3 moles de un monoepóxido (como el óxido de etileno, el  
óxido de propileno o el óxido de estireno) a tales trioles.
- En la elección facultativa, como agentes de reti-  
culación complementarios, de un poliisocianato d) que con-

374567

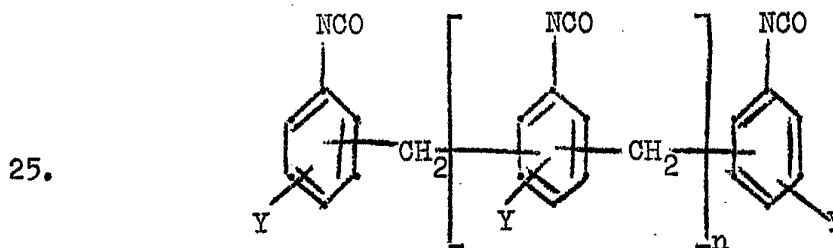


tenga a lo menos tres grupos de isocianato, la relación recíproca del diisocianato b) y del poliisocianato d) debería elegirse de modo que en la mezcla reaccional 1 equivalente de la cantidad total de grupos de isocianato se compusiera de 0,95 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,9 a 0,7 equivalentes, de grupos de isocianato del diisocianato b) y de 0,05 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,1 a 0,3 equivalentes, de grupos de isocianato del poliisocianato d).

5. En calidad de poliisocianatos d) cabe señalar, por ejemplo:

- el 1,3,5-triisocianato de benceno,
- el 2,4,6-triisocianato de toluileno,
- el 2,4,6-triisocianato de etilbenceno,
- 15. el 2,4,6-triisocianato de monoclorobenceno,
- el 4,4',4"-triisocianato de trifenil-metano,
- en 2,4,4'-triisocianato de difenilo,
- el bis-(o-toluilendiisocianato) de 4,4'-metileno,
- el éster tris-(4-isocianato-fenílico) de
- 20. ácido tiofosfórico y

los poliisocianatos de polimetilen-polifenilo de la fórmula



donde

n significa 0 a 5,  
mientras que



374567

y significa un radical alquílico o cicloalquílico, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo de nitrilo.

Entran además en cuenta los triisocianatos y tetra-

5. traisocianatos con estructuras de biuret, como los que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de 3 a 4 moles de un diisocianato con 1 mol de una diamina, por ejemplo de un poliéter omega,omega'-diamínico (véase la patente alemana 1 215 365).
10. Asimismo pueden utilizarse para la reticulación triisocianatos o poliisocianatos de mayor valencia, preparables por adición a compuestos trihidroxílicos o polihidroxílicos de mayor valencia (por ejemplo, trimetilolpropano o pentaeritrita) de 1 mol, en cada caso, de grupos hidroxílicos de un diisocianato cuyos dos grupos de isocianato tienen reactividad diferente (por ejemplo, el diisocianato de 2,4-toluileno o "diisocianato de isoforona").
15. Sin embargo, por la adición de dichos agentes reticulantes c) o d) no se mejoran más, normalmente, las propiedades de las materias sintéticas poliuretánicas. En cambio, se logran en muchos casos resultados técnicos óptimos cuando la reacción de poliadición del poliéster débilmente ramificado a) con el diisocianato b) se realiza sin empleo complementario de agentes de reticulación.
20. Como se comprende, es posible añadir también al poliéster ramificado una parte de un poliéster no ramificado.
25. Los componentes de reacción empleados a) y b) y los agentes de reticulación eventualmente agregados se añaden para mayor ventaja en la forma más pura posible. La
- 30.

374567



reacción de poliadición puede realizarse también en presencia de aceleradores; pero esto no es imperiosamente necesario. En calidad de catalizadores entran en cuenta especialmente las aminas terciarias, como la piridina, la N,N'-dimetilpiperacina, la N,N-dimetilbencilamina, la tributilamina, la trietilamina, la N-metilmorfolina, el N-metilpirrol, la N-metilpirrolidina, el diaza-(2.2.2)-bicyclooctano o la dietil-2-hidroxiethylamina; y además sales metálicas, como FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, isoctoato de estaño bivalente, octoato de plomo, naftenato de plomo y el dilaurato de estañodibutilo. Una sinopsis de los catalizadores más usuales se halla por otra parte en Houben-Weyl, cuarta edición volumen XIV/2, página 61 (reseña de E. Müller).

La reacción de poliadición o respectivamente la reticulación (endurecimiento) se efectúa normalmente en el intervalo de temperatura de 80 a 180° C y, para mayor ventaja, entre 100 y 150° C.

Para la preparación de materias de espuma duras pueden además emplearse conjuntamente, de manera ya conocida, agentes propulsores y sustancias tensioactivas (como, por ejemplo, compuestos de silicona) en calidad de estabilizadores de la espuma.

A causa de las temperaturas de elaboración relativamente altas, están indicadas sobre todo como agentes propulsores las sustancias que a temperatura elevada desdoblán anhídrido carbónico o nitrógeno. Sustancias de esta índole son, por ejemplo, los compuestos que contienen grupos carboxílicos, los cuales reaccionan en caliente con los grupos de isocianato desdoblando CO<sub>2</sub>.

La preparación según este invento de productos sin-

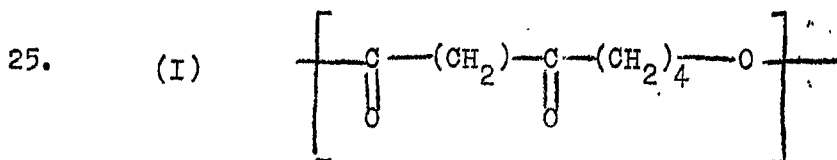
374567



téticos poliuretánicos cristalinos se efectúa por lo general con formación simultánea en cuerpos de colada, cuerpos de espuma, cuerpos prensados, películas de barniz, laminados, adherencias y similares. Para ello se procede a preparar una mezcla del poliéster a) y el diisocianato b), así como el agente complementario de reticulación y/o el catalizador y/o el agente propulsor eventualmente empleados. al mismo tiempo, el estabilizador de la espuma, etcétera, y luego de llenar con esta mezcla los moldes de colada o de prensa, de extenderla como recubrimientos, de embutirla en las juntas de adherencia, etcétera, se la hace reaccionar con aportación de calor para convertirla en materia sintética.

Objeto de este invento son por lo tanto también masas de moldeo convertibles por la acción del calor en cuerpos moldeados o cuerpos de espuma, con inclusión de estructuras superficiales, como revestimientos o juntas de adherencia, las cuales masas contienen:

a) un poliéster débilmente ramificado, provisto de grupos hidroxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, que está estructurado a base de 98 a 90 % molar del elemento estructural de la fórmula



y b) un diisocianato, así como eventualmente un agente de reticulación complementario

374567



tario y/o un catalizador del endurecimiento y/o agentes propulsores y agentes estabilizadores de la espuma. En tal caso existen, por 1 equivalente de grupos hidroxílicos en la masa, de 0,9 a 1,1 equivalentes de grupos de isocianato del diisocianato b).

5.

El poliéster lineal que presenta grupos hidroxílicos terminales, el diisocianato, el compuesto polihidroxílico c) o respectivamente el poliisocianato d), eventualmente empleados al mismo tiempo como agentes de reticulación y las eventuales materias aditivas o complementarias, pueden mezclarse con facilidad a temperatura elevada para formar una fusión de viscosidad baja hasta mediana, que tiene una duración de uso (o "tiempo de crisol") relativamente largd. Una ventaja especial de las nuevas masas de moldeo radica en el bajo tono térmico y la escasa contracción o rechupe al ser transformadas en materia sintética cristalina. En virtud de esta propiedad es posible colar rápidamente y endurecer sin tensiones internas notables hasta cuerpos de gran tamaño.

10.

15.

20.

Los cuerpos moldeados a base de los productos sintéticos cristalinos preparados según este invento se pueden estirar a la temperatura ambiente, y después del estiramiento son deformables reversiblemente hasta tensiones relativamente altas.

25.

Como es lógico, pueden añadirse a las masas de moldeo otros aditivos usuales para las masas de moldeo a base de poliisocianatos, como materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, antioxidantes, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes antiactínicos, absorbedores de los rayos ultravioleta, sustancias ignífugas, aclaradores ópticos, colorantes o pigmentos.

30.

374567



- En calidad de materias de relleno o de agentes de refuerzo son aptas las sustancias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas. Cabe señalar el cuarzo en polvo, el trihidrato de óxido de aluminio, la mica, el polvo de aluminio, el polvo de hierro, el óxido de hierro, la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el esquisto en polvo, el caolín no calcinado (bol), las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, las fibras de amianto y especialmente materias de relleno de gran capacidad de absorción del agua, como por ejemplo el dióxido de silicio anhidro, el óxido de aluminio anhidro, la zeolita, la bentonita y el caolín calcinado.
- 5.
- 10.

- Las masas de moldeo, con rellenos o sin relleno, pueden servir además de resinas de inmersión, resinas de colada, resinas de laminación, resinas de impregnación, agentes de revestimiento, masas para empaquetaduras, masas de embutición y aislamiento para la electrotecnia o adhesivos. Además de la elaboración a mano, para la preparación de materias sintéticas poliuretánicas pueden emplearse convenientemente los métodos de elaboración mecánica que permiten una mixturación continua de los diisocianatos con el poliéster provisto de grupos hidroxílicos, con formación de una fusión homogénea. Así pueden prepararse los más diversos artículos moldeados (sucedáneos de la ebonita) por colada o fundición centrifugada. Otras aplicaciones se ofrecen en el campo de las masas "compound" para llenar juntas o empaquetaduras de uniones de tubos y asimismo como recubrimientos de suelos o pavimentos, como masas de vaciado o como adhesivos. Se pueden preparar de manera sencilla hojas, cintas o filamentos suspendidos y efectuar impreg-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



374567

naciones o revestimientos de géneros textiles, materiales fibrosos (sucedáneos del cuero) o papel. Las nuevas masas de moldeo pueden, con ajuste apropiado de la rapidez de reacción, servir, por ejemplo, para forrar recipientes o para

5. fabricar mangas sin fin de cualquier perfil, por medio de máquinas de fundición inyectada caldeadas y de trabajo continuo. Las materias de espuma rígidas y las espumas duras preparadas a partir de las masas de espuma de este invento hallan empleo, por ejemplo, como materias de aislamiento para las edificaciones y los grupos refrigeradores, como medios de embalaje, y sobre todo, para la absorción de los choques, por ejemplo como piezas de construcción amortiguadoras de las vibraciones en la fabricación de automóviles y de maquinaria.
- 10.

15. En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, los porcentajes significan porcentajes en peso. Para la preparación de materias sintéticas poliuretánicas cristalinas que se describen en los ejemplos se emplearon los siguientes poliésteres débilmente ramificados y provistos de grupos hidroxílicos:
- 20.

Poliéster A

25. Se mezclaron 600,0 g (6 moles) de anhídrido succínico, 540,0 g (6 moles) de butan-1,4-diol y 44,7 g (0,33 moles) de 1,1,1-trimetilolpropano y se calentó la mezcla a 170° C y bajo atmósfera de nitrógeno durante 50 horas, con lo que se destilaron 110 cc de agua. A continuación se añadieron 10 g de butan-1,4-diol y se dejó proseguir la reacción en las mismas condiciones por 14 horas. Luego se continuó la reacción durante 10 horas a 170° C y en vacío de chorro de agua. Resultó un poliéster cristalino e incoloro, de
- 30.

374567



las características siguientes:

Punto de fusión = 98° C

Peso de equivalentes de ácido = 7315

Peso de equivalentes de hidroxilo = 1090

5. Poliéster B

Se mezclaron 600,0 g (6 moles) de anhídrido succínico, 540,0 g (6 moles) de butan-1,4-diol y 45,4 g (0,33 moles) de pentaeritrita y se dejó reaccionar durante 44

10. horas bajo atmósfera de nitrógeno y a continuación durante 6 horas en vacío de chorro de agua y a 170° C. Se obtuvo un poliéster cristalino e incoloro, de las características siguientes:

Punto de fusión = 100° C

Peso de equivalentes de ácido = 8537

15. Peso de equivalentes de hidroxilo = 693

Poliéster C

En un matraz de sulfonación, provisto de refrigerador descendente, se mezclaron 9,6 g (0,05 moles) de anhídrido trimelítico, 266,2 g (2,9 moles + 2,0 % de exceso)

20. de butan-1,4-diol y 275,0 g (2,75 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de ácido tricarbónico : diol : ácido dicarbónico de 1 : 58 :

25. 55) y, después de añadir 0,5 cc de piridina, se calentó la mezcla a 160°-165° C bajo atmósfera de nitrógeno. El desdoblamiento de agua, que se inició rápidamente dió al cabo de 12 horas 48,1 g (en teoría, 51,3 g) de condensado, que contenía también tetrahidrofurano. Se prosiguió entonces la esterificación con 55 mm de Hg y a la misma temperatura

30. y se determinó a intervalos el peso de equivalentes de ácido y de hidroxilo. Después de un total de 96 horas de reac-



ción, el producto de ésta tenía un peso de equivalentes de ácido de 8315 y un peso de equivalentes de hidroxilo de 3245 (en teoría, 3295), y en ese momento se interrumpió la reacción. El producto se solidificó a la temperatura ambiente, formando una masa cristalina de color pardo claro, que en el calorímetro explorador diferencial mostró dos temperaturas de transición a cristal, la de 108° C y la de 115° C.

5.

Poliéster D

10.

En un matraz de sulfonación provisto de refrigerador descendente se mezclaron 9,2 g (0,1 mol) de glicerina, 278,1 g (3 moles + 3 % de exceso) de butan-1,4-diol y 300,0 g (3,0 moles) de anhídrido succínico (lo que corresponde a una relación molar de triol : diol : ácido dicarboxílico de 1 : 30 : 30) y, después de añadir 0,5 cc de piridina, se calentó la mezcla a 160-165° C y bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 horas. Se desprendieron así en el curso de 12 horas 46 g (en teoría, 54,0 g) de agua. Se dejó proseguir la reacción a la misma temperatura y en vacío, al principio de 50-55 mm de Hg, durante 2 horas, y a continuación de 16-20 mm de Hg, mientras en intervalos de 4 horas se determinaba el peso de equivalentes de ácido y, cuando este hubo sobrepasado el índice de 8000, también el peso de equivalentes de hidroxilo. Al cabo de 74 horas más de reacción, el peso de equivalentes de ácido era de 12 680 y el peso de equivalentes de hidroxilo de 1591 (en teoría, 1751), y entonces se interrumpió la reacción. El producto se solidificó a la temperatura ambiente, formando una masa cristalina de color pardo claro. En el calorímetro explorador diferencial se midieron dos tempera-

15.

20.

25.

30.



turas de transición a cristal, la de 101° y la de 112° C.

Ejemplo 1

- Se calentaron a 140° C 1090 g (= 1,0 equivalente) del poliéster A con 13,2 g (= 0,3 equivalentes) de
5. 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano, se trató la mezcla con 169 g (1,5 equivalentes) de isocianato-(1) de 3,5,5-trimetil-5-(isocianato-metil)-ciclohexano (= "diisocianato de isoforona") y se mezcló bien. Se aplicó vacío a la mezcla durante 5 minutos a 110° C, para eliminar las burbujas de
  10. aire y la humedad. Luego se coló la mezcla en moldes de aleación de aluminio (marca registrada "Anticorrodal") con las medidas internas de 140 x 140 x 2 mm, tratados con desmoldeador de silicona y calentados previamente, y se la sometió a un tratamiento térmico de 140° C durante 16 horas.
  15. De las placas, de 2 mm de espesor, se recortaron para el ensayo de tracción probetas según VSM 77 101 (revisada, probetas nº 2; corresponde a la recomendación ISO R527, probeta nº 2 y DIN 53 455, probeta nº 2). La temperatura de transición a cristal se determinó por medio de un calorímetro explorador diferencial, ("DSC 1", de la firma Perkin
  20. Elmer) con una rapidez de calentamiento de 80° C por minuto. Cuando se calienta una resina con rapidez uniforme, se produce, al fundirse los cristales, una intensa absorción de energía por parte de la resina dentro de un intervalo de
  25. temperatura relativamente pequeño. La temperatura con la cual es mayor la absorción de energía (máximo de la oscilación endotérmica) se designa como temperatura de transición a cristal (TTC).

Los cuerpos moldeados presentaron las propiedades siguientes:

- 30.

374567



Resistencia a la tracción

(sin estiramiento) según VSM

77 101 = 2,5 kg/mm<sup>2</sup>

Alargamiento en la rotura (sin

estiramiento) según VSM 77 101 = 150 %

Resistencia a la tracción des-  
pués de estiramiento hasta 130%

(VSM 77 101) = 4,0 kg/mm<sup>2</sup>

Alargamiento en la rotura des-

pués de estiramiento hasta 130 %

(VSM 77 101) = 43 %

Temperatura de transición a cris-

tal = 79°C

Ejemplo 2

15. a) Se calentaron a 140° C 693 g (1,0 equivalente) del poliéster B, se mezclaron bien con 101 g (= 1,03 equivalentes) de diisocianato de hexametileno y, después de breve agitación de vacío, se coló la mezcla a 110° C en los moldes del Ejemplo 1. Con un tratamiento térmico de 16
20. horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

Resistencia a la tracción después

de estiramiento a 95° C (VSM) = 6,00 kg/mm<sup>2</sup>

Alargamiento en la rotura des-

pués de estiramiento a 95° C

(VSM) = 55 %

Temperatura de transición a

crystal = 91° C

- b) Empleando 133 g (= 1,18 equivalentes) de isocianato-(1) de 3,5,5-trimetil-5-(isocianato-metil)-ciclohexano
- 30.

374567



("diisocianato de isoforona") en lugar del diisocianato de hexametileno y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración de la masa de moldeo que en el Ejemplo 2, a), se midieron las propiedades siguientes en los cuerpos moldeados:

- 5. Resistencia a la tracción después de estiramiento a 95° C (VSM) = 7,5 kg/mm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura después de estiramiento a 95° C (VSM) = 40%
- 10. Temperatura de transición a cristal = 84° C

Las masas de moldeo que se han descrito en el Ejemplo 2, a) y b), constituídas por diisocianato y poliéster débilmente ramificado de ácido succínico y butan-1,4-diol, sin adición de trioles, manifiestan menos tendencia a la formación de vesículas durante el endurecimiento que con el empleo simultáneo de trioles como agentes de reticulación complementarios y por lo tanto tienen muy buena aptitud como resinas de colada.

15.

Ejemplo 3

20.

Se calentaron a 120° 324,5 g del poliéster C y se aplicó vacío de 20 Torr durante 20 minutos. A continuación se calentó el poliéster a 140° C y se le mezcló bien con 12,3 g de isocianato-(1) de 3,5,5-trimetil-5-(isocianato-metil)-ciclohexano ("diisocianato de isoforona") (lo

25.

que corresponde a 1,1 equivalentes de isocianato por 1,0 equivalentes de hidroxilo del poliéster). Después de otra breve aplicación de vacío para eliminar las burbujas de aire, se coló como en el Ejemplo 1 en moldes de 1 mm de espesor. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a

30.

140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados cristalinos, con

374567



elasticidad de goma y de gran tenacidad. Se midieron las propiedades siguientes:

- 5. Resistencia a la tracción según ISO (sin estiramiento) = 280 kg/cm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según ISO (sin estiramiento) = 340 %
- Resistencia a la tracción según ISO (con estiramiento) = 1230 kg/cm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según ISO (con estiramiento)<sup>+)A</sup> = 65 %
- 10. Temperatura de transición a cristal = 113 °C

<sup>+) Las probetas ISO se calentaron primeramente a 120° C y se alargaron hasta 400 % aproximadamente. A continuación, mientras se mantenía este alargamiento, se enfrió despacio. Al principio de la cristalización se continuó estirando hasta el 800 % y enfriando a la temperatura ambiente mientras se mantenía constante la tensión de estiramiento. Las mediciones se efectuaron en los cuerpos moldeados así obtenidos.</sup>

20. Ejemplo 4

a) De la misma manera que en el Ejemplo 3, se elaboraron y endurecieron 159,1 g del poliéster D con 14,0 g de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (lo que corresponde a 1,1 equivalentes de isocianato por 1,0 equivalentes de hidroxilo del poliéster). Se obtuvieron probetas con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la tracción según ISO (sin estiramiento) = 320 kg/cm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según ISO (sin estiramiento) = 420 %

30.

374567



- Resistencia a la tracción después de estiramiento como en el Ejemplo 3 = 1300 kg/cm<sup>2</sup>  
 Alargamiento en la rotura después de estiramiento como en el Ejemplo 3 = 75 %
5. Temperatura de transición a cristal = 100°C
- b) Empleando 1,0 equivalente de un diisocianato obtenido por adición de 4 moles de 2,4-diisocianato de toluileno a 2 moles de etilenglicol (diisocianato A), en lugar de 1,1 equivalentes de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y procediendo en lo demás con la misma composición y elaboración que en el Ejemplo 4, a), se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:
10. Resistencia a la tracción según ISO (sin estiramiento) = 260 kg/cm<sup>2</sup>  
 Alargamiento en la rotura según ISO (sin estiramiento) = 400 %
15. Resistencia a la tracción después de estiramiento como en el Ejemplo 3 = 1200 kg/cm<sup>2</sup>  
 (rotura de la cabeza)
20. Alargamiento en la rotura después de estiramiento como en el Ejemplo 3 = 35% (rotura de la cabeza)  
 Temperatura de transición a cristal = 104 °C

El diisocianato A empleado en el Ejemplo 4,

b), se preparó así:

25. Diisocianato A

En 696,0 g (4,0 moles) de 2,4-diisocianato de toluileno se instilaron en el curso de 30 minutos 124,0 g (2,0 moles) de etilenglicol, procediendo de modo que, con refrigeración moderada, la temperatura en la mezcla

374567



reaccional a causa de la reacción exotérmica se mantuviera siempre entre 40° C y 45° C. Hacia el final de la instalación, la mezcla reaccional, al principio turbia, se volvió homogénea. Terminada la adición, se dejó, por alejamiento de la refrigeración, que la temperatura de la mezcla reaccional subiera todavía hasta 100° C y, después de breve tiempo de reacción, el producto empezó a cristalizar. El producto bruto mostró un punto de fusión 111-119° C y un peso de equivalentes de isocianato de 209 (en teoría, 205). Este producto se utilizó sin más purificación en el Ejemplo 4, b).

Ejemplo 5

Se calentaron a 180° C 159,1 g del poliéster D y se aplicó vacío de 12 mm de Hg durante una hora. Después de enfriar hasta 140° C, se añadieron en vacío y se mezclaron bien 12,3 g de "diisocianato de isoforona" (lo que corresponde a 1,1 equivalente de isocianato por 1,0 equivalente de hidroxilo del poliéster). Se interrumpió luego el vacío con nitrógeno seco y, bajo atmósfera de nitrógeno se coló el producto de la reacción en los moldes de 1 mm correspondientes al Ejemplo 1, calentados previamente. Después de un tratamiento térmico de 16 horas a 140° C, se obtuvieron cuerpos moldeados con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la tracción según ISO
- 25. (sin estiramiento) = 350 kg/cm<sup>2</sup>
- Alargamiento en la rotura según ISO (sin estiramiento) = 500 %
- Resistencia a la tracción después de estiramiento como en el Ejemplo 3 = 1650 kg/cm<sup>2</sup>
- 30. Alargamiento en la rotura después

374567



de estiramiento como en el Ejemplo 3 = 75 %

Temperatura de transición a cristal = 101 °C

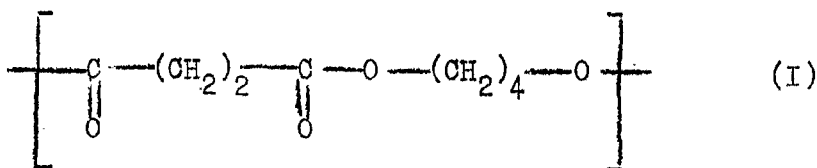
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto de la invención se declaran nue-

5. vas las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 18755/68 del 16 de Diciembre de 1.968 y 16134/69 del 29 de Octubre de 1.969.

10. 1. Procedimiento para la preparación de poliaductos cristalinos de peso molecular alto, reticulados y que presentan grupos uretánicos, caracterizado por hacerse reaccionar en caliente, con formación de poliaducto,

15. a) poliésteres débilmente ramificados, provistos de grupos hidroxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, estructurados a base de 98 a 90 % molar del elemento estructural de la fórmula



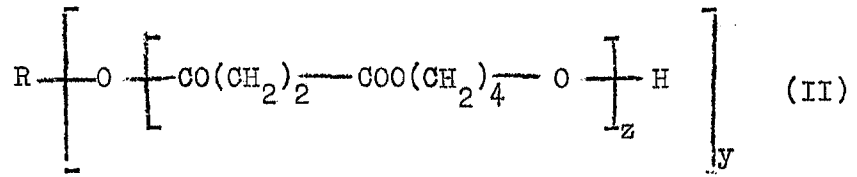
y

20. b) diisocianatos, para lo cual se introducen, por 1 equivalente de grupos hidroxílicos, 0,9 a 1,1 equivalentes, en cada caso, de grupos de isocianato.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un poliéster a) de la fórmula media



374567



donde

5. R significa el radical hidrocarburo obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol alifático o cicloalifático y-valente;

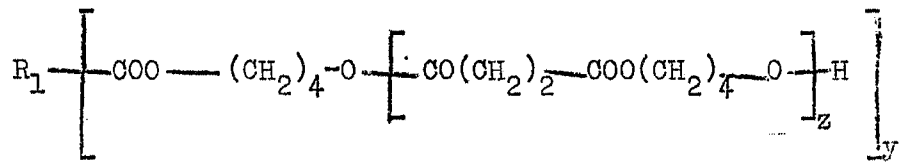
y significa un número por valor de 3 ó 4, y preferentemente 3;

10. y la cifra

z que indica el número medio de los elementos estructurales  $\text{-CO}(\text{CH}_2)_2\text{-COO}(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$  por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10000 aproximadamente.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un poliéster a) de la fórmula media



20.

(III)

en la que

25.  $R_1$  significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico y-valente alifático, cicloalifático o aromático;

374567



- y significa un número por valor de 3 ó 4, preferentemente 3;
- y la cifra
- z que indica el número medio de los elementos estructurales  $\text{-CO-(CH}_2)_2\text{-COO-(CH}_2)_4\text{-O-}$  por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10000 aproximadamente.
5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse para la reacción de poliadición como agente reticulante complementario, un compuesto polihidroxílico c) provisto a lo menos de tres grupos hidroxílicos y distinto del poliéster a) provisto de grupos hidroxílicos,
10. para lo cual la relación recíproca del poliéster a) y del compuesto polihidroxílico c) se elige de modo que en la mezcla reaccional 1 equivalente de la cantidad de total de grupos hidroxílicos se componga de 0,95 a 0,50 equivalentes, y de preferencia 0,9 a 0,7 equivalentes, de grupos hidroxílicos del poliéster débilmente ramificado a) de ácido succínico y butan-1,4-diol y de 0,05 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,1 a 0,3 equivalentes, de grupos hidroxílicos del compuesto polihidroxílico reticulante c) que se añade.
15. 5. Procedimiento según la reivindicación 4,
20. caracterizado por emplearse, en calidad de componente reticulante complementario c), un compuesto polihidroxílico con tres grupos hidroxílicos, a lo menos, y con un peso de equivalentes de hidroxilo no superior a 300, y preferentemente no superior a 100.
25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5,
- 30.

374567



5. caracterizado por emplearse, en calidad de componente reticulante complementario c), polialcoholes alifáticos saturados de peso molecular bajo, trivalentes o tetravalentes, o los alcoholes polietéreos obtenidos por adición a dichos polialcoholes de 1 a 3 moles de un monoepóxido de peso molecular bajo.

10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse para la reacción de poliadición, en calidad de agente reticulante complementario, un poliisocianato d) que contenga a lo menos tres grupos de isocianato, para lo cual se elige la relación recíproca del diisocianato b) y del poliisocianato d) de modo que en la mezcla reaccional 1 equivalente de la cantidad total de grupos de isocianato de componga de 0,95 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,9 a 0,7 equivalentes, de grupos de isocianato del diisocianato b) y de 0,05 a 0,5 equivalentes y, preferentemente 0,1 a 0,3 equivalentes, de grupos de isocianato del poliisocianato d).

20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por emplearse, en calidad de diisocianato b), un diisocianato alifático, cicloalifático o aralifático.

25. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de diisocianato b) el diisocianato de hexametileno o el isocianato-(1) de 3,5,5-trimetil-5-(isocianato-metil)-ciclohexano.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse, en calidad de diisocianato b), un diisocianato aromático.

30. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse, en calidad de diisocianato

374567



b), el diisocianato-(2,4) o -(2,6) de toluileno.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse, en calidad de diisocianato b), el 4,4'-diisocianato de difenilmetano.

5. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse, en calidad de isocianato b), un producto de adición obtenido por la adición de 4 moles de 2,4-diisocianato de toluileno a 2 moles de etilenglicol.

10. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por efectuarse la poliadición en presencia de un catalizador.

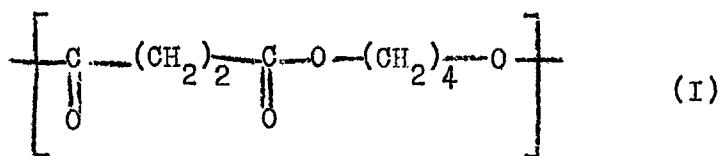
15. 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por emplearse, en calidad de catalizador, una amina terciaria o una sal metálica.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por efectuarse la reacción de poliadición en el intervalo de temperatura de 80 a 180° C y, preferentemente de 100 a 150° C.

20. 17. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes para preparar masas de moldeo convertibles en caliente en productos sintéticos poliuretánicos cristalinos y de peso molecular alto, caracterizado por contener:

25. a) un poliéster débilmente ramificado, provisto de grupos hidroxílicos terminales y con un peso molecular medio de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente, que está estructurado a base de 98 a 90 % molar del elemento estructural de la fórmula

374567

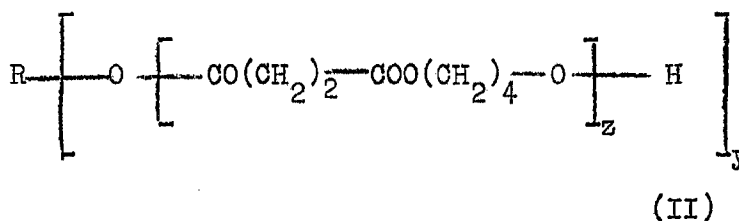


y b) un diisocianato,

así como eventualmente un agente de reticulación comple-

5. mentario y/o un catalizador del endurecimiento y/o agentes propulsores y agentes estabilizadores de la espuma, existiendo, por 1 equivalente de grupos hidroxílicos en la masa, de 0,9 a 1,1 equivalentes, en cada caso, de grupos de isocianato del diisocianato b).

10. 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por contener un poliéster a) de la fórmula media



15. donde

R significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos hidroxílicos) de un polialcohol alifático o cicloalifático y-valente;

20. y significa un número por valor de 3 ó 4, preferentemente 3;

y la cifra

z que indica el número de los elementos estructurales  $\text{---CO}(\text{CH}_2)_2\text{---COO}(\text{CH}_2)_4\text{---O---}$  por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso

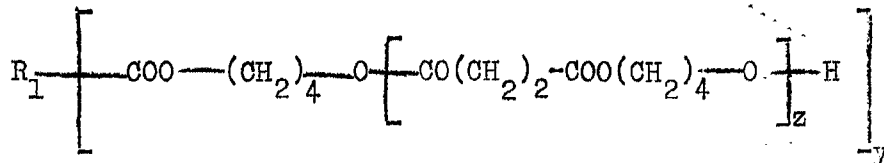
- 25.

374567



molecular medio del poliéster sea de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

19. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por contener un poliéster a) de la fórmula  
5. media



(III)

en la que

- 10.  $R_1$  significa el radical hidrocarburo (obtenido por separación de los grupos carboxílicos) de un ácido policarboxílico y-valente alifático, cicloalifático o aromático;
- $y$  significa un número por valor de 3 ó 4, preferentemente 3;
- 15. y la cifra  $z$ , que indica el número medio de los elementos estructurales  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$  por cadena ramificada lineal, está elegido de modo que el peso molecular medio del poliéster sea
- 20. de 1200 aproximadamente a 10 000 aproximadamente.

20. Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado por contener además, en calidad de

25. agente reticulante complementario, un compuesto polihidroxílico c) provisto a lo menos de tres grupos hidroxílicos y distinto del poliéster a) provisto de grupos hidroxílicos, en cuyo caso l equivalente de la cantidad total de grupos hidroxílicos en la masa se compone de 0,95 a 0,50 equiva-

374567



lentes, y de preferencia 0,9 a 0,7 equivalentes, de grupos hidroxílicos del poliéster débilmente ramificado a) de ácido succínico y butan-1,4-diol y de 0,05 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,1 a 0,3 equivalentes, de grupos hidroxílicos del compuesto polihidroxílico reticulante-c) que se añada.

5. 21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado por contener, en calidad de componente reticulante complementario c), un compuesto polihidroxílico con tres grupos hidroxílicos alcohólicos a lo menos y con un peso de equivalentes de hidroxilo no superior a 300 y, de preferencia no superior a 100.

10. 22. Procedimiento según las reivindicaciones 20 ó 21 caracterizado por contener, en calidad de componente reticulante complementario c), polialcoholes alifáticos saturados de peso molecular bajo, trivalentes o pentavalentes, o los alcoholes polietéreos obtenidos por adición a dichos polialcoholes de 1 a 3 moles de monoepóxido de peso molecular bajo.

15. 23. Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado por contener además, como agentes reticulante complementario, un poliisocianato d) provisto de tres grupos de isocianato a lo menos, en cuyo caso el equivalente de la cantidad total de grupos de isocianato en la masa se compone de 0,95 a 0,5 equivalentes, y de preferencia 0,9 a 0,7 equivalentes, de grupos de isocianato del diisocianato b) y de 0,05 a 0,5 equivalentes, y preferentemente 0,1 a 0,3 equivalentes, de grupos de isocianato del poliisocianato d).

20. 24. Procedimiento según las reivindicaciones 17

30.

374567



- a 23, caracterizado por contener, en calidad de diisocianato b), un diisocianato alifático, cicloalifático o aralifático.
5. 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por contener, en calidad de diisocianato b), el diisocianato de hexametileno o el isocianato-(1) de 3,5,5-trimetil-5-(isocianato-metil)-ciclohexano.
10. 26. Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 23, caracterizado por contener, en calidad de diisocianato b), un diisocianato aromático.
27. Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado por contener, en calidad de diisocianato b), diisocianato-(2,4) o -(2,6) de toluileno.
15. 28. Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado por contener, en calidad de diisocianato b), el 4,4'-diisocianato de difenilmetano.
20. 29. Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 23, caracterizado por contener, en calidad de diisocianato b), un producto de adición obtenido por adición de 4 moles de 2,4-diisocianato de toluileno a 2 moles de etilenglicol.
30. Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 29, caracterizado por contener además un catalizador.
25. 31. Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por contener, en calidad de catalizador, una amina terciaria o una sal metálica.
32. Procedimiento para la preparación de polímeros.
30. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 36 páginas foliadas y es-

374567



critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 de Diciembre de 1.969

p.a.

**JAIME ISERN**

Empleador: JOSE RODRIGUEZ